ÜBER VERSCHIEDENE

DERIVATE DES CUMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

K. E. RICH. CLAUS

aus Thalheim.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1889.

Einleitung.

Von den isomeren organischen Verbindungen haben die Säuren, die sich vom Cumarin ableiten, ein grosses Interesse. Man bezeichnet die einen als Cumarsäuren, die andern als Cumarinsäuren. Das Wesen der Isomerie ist um so unverständlicher, weil man beim Behandeln dieser Säuren mit chemischen Reagentien die gleichen Umwandlungsprodukte erhält. So geben die von Fittig und Ebert dargestellte Aethylcumarsäure[1] und die Aethylcumarinsäure[1] mit Wasserstoff im stat. nas. die gleiche Aethylmelilotsäure,[2] mit Brom die gleiche Aethyldibrommelilotsäure.[3] Ganz ähnlich verhalten sich die von Perkin dargestellte Methylcumarsäure[4] und die Methylcumarinsäure.

Ferner ist es merkwürdig, dass beim Destilliren oder längeren Erhitzen der Aethylcumarinsäure dieselbe in die isomere Aethylcumarsäure übergeht.[5]

Auf Wunsch des Herrn Prof. Dr. Fittig führte ich die folgende Arbeit im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die vom Cumarin sich ableitenden Verbindungen im hiesigen Universitätslaboratorium aus. Es sei mir an dieser Stelle

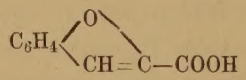
---

[1] Annalen 216, S. 142, 144.
[2] Annalen 216, S. 154.
[3] Annalen 216, S. 157.
[4] J. chem. soc. 1877, S. 417; 1881, S. 409.
[5] Annalen 216, S. 144.

gestattet meinem hochverehrten Lehrer für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für den mir geleisteten Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Der Hauptzweck der Arbeit war die Darstellung einer der Cumarilsäure isomeren Ortho-Oxyphenylpropiolsäure.

Die von Perkin aus dem α-Bromcumarin durch Kochen mit alkoholischem Kali dargestellte Cumarilsäure[1] wird von Beilstein[2] als Ortho-Oxyphenylpropiolsäure angesehen. Auf dieselbe Weise gewannen Fittig und Ebert[3] die Cumarilsäure aus dem Dibromid des Cumarins. Dieselben bewiesen zugleich, dass diese Säure keine Oxysäure ist und gaben ihr die folgende Constitutionsformel:



Das Studium der isomeren Ortho-Oxyphenylpropiolsäure versprach gewiss sehr lohnend zu sein und konnte möglicherweise interessante Beziehungen zwischen beiden Säuren ergeben.

Als Ausgangsmaterial diente das Dibromid der Aethylcumarinsäure. Es wurde das Verhalten desselben gegen Wasser und alkoholische Kalilauge untersucht.

Darstellung des Dibromids der Aethylcumarinsäure.

Die Aethylcumarinsäure stellte ich nach den Angaben von Fittig und Ebert[4] durch dreistündiges Kochen einer Lösung von 3,2 g Natrium in absolutem Alkohol mit 10 g Cumarin und 12 g Jodäthyl am Rückflusskühler dar. Dabei ist zu bemerken, dass man die dreissigfache Menge gewöhnlichen absoluten Alkohol vom Gewichte des Natrium anwenden

---

[1] Zeitschrift f. Chemie 1871, 178.
[2] Handbuch, S. 1500.
[3] Annalen 216, S. 162.
[4] Annalen 216, S. 142.

muss. Bei stärkerer Concentration erhielt ich neben viel unverändertem Cumarin, Cumarsäure und nur wenig Aethylcumarinsäure. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus dem Reaktionsprodukt und Auflösen des Rückstandes in Wasser säuerte ich direkt mit Salzsäure an. Die ausfallende unreine Säure wurde nach dem Abfiltriren in kohlensaurem Natrium aufgelöst und das unveränderte Cumarin durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Aus der durch Erwärmen vom Aether befreiten alkalischen Lösung fällt die Aethylcumarinsäure beim Ansäuren mit Salzsäure weiss und krystallinisch aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte sie den richtigen Schmelzpunkt 102 °.

Um das Dibromid darzustellen löste ich die Aethylcumarinsäure in wasserfreiem, reinem Schwefelkohlenstoff auf und liess die berechnete Menge Brom, mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem Entfärbung eingetreten war, destillirte ich den grössten Theil des Lösungsmittels ab und krystallisirte das ausgeschiedene Dibromid noch einmal aus Schwefelkohlenstoff um.

Es schmilzt bei 156—162°, je nachdem man langsam oder schnell zum Schmelzen erhitzt. Ebert[1] giebt den Schmelzpunkt 155° an. Beim Schmelzen tritt Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung ein. Beim langsamen Auskrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man das Dibromid in grösseren, farblosen Krystallen, die anscheinend rhombisch sind.

Verhalten des Dibromids der Aethylcumarinsäure gegen Wasser.

Ortho-Aethoxy-α-Bromstyrol.

Beim Erwärmen des Dibromids mit Wasser in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen trat noch vor dem

[1] Annalen 216, S. 157.

Sieden des Wassers eine Verflüssigung der Krystalle unter deutlicher Gasentwicklung ein. Mit den Wasserdämpfen destillirte ein farbloses Oel in den Kühler. Das Kochen wurde eine Viertelstunde fortgesetzt, dann der Kühler abwärts gerichtet und so lange mit Wasser destillirt, als noch Oel überging. Dasselbe sammelte sich im Destillate als specifisch schwerere Flüssigkeit am Boden der Vorlage an. Der Rückstand im Kolben bestand aus Harz und einer bromwasserstoffhaltigen, wässerigen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten eine geringe Menge von Aethylcumarsäure auskrystallisirte.

Bei der Wiederholung dieses Versuches trug ich das feingeriebene Dibromid in kleinen Portionen in fast siedendes Wasser ein und destillirte das entstandene Oel zum grössten Theile erst ab, ehe ich eine neue Portion zugab. Auf diese Weise bildete sich weniger Harz als beim ersten Versuche.

Die bei beiden Versuchen durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Aethylcumarsäure wurde, da die Menge gering war, vereinigt und öfters aus Wasser umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 131° constant blieb. Sie krystallisirte in farblosen, zu Flocken vereinigten feinen Nädelchen. Zur Analyse waren nur 0.0865 g vorhanden.

0,0865 gaben: 0,0565 H_2O und 0,2195 CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$
C = 69,21 p. c.	68,75 p. c.
H = 7,25 »	6,25 »

Berücksichtigt man die geringe zur Analyse angewandte Menge, so stimmen die Zahlen gut auf Aethylcumarsäure, deren Schmelzpunkt bei 132° liegt.

Die erhaltenen neutralen Oele destillirte ich zur Reinigung nochmals mit Wasserdampf und trocknete das eine mit Chlorcalcium, das andere durch mehrtägiges Stehen über concentrirter Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug ungefähr die Hälfte des

Gewichtes vom angewandten Dibromid. Bei der Untersuchung erwiesen sich die Oele als bromhaltig. Die Brombestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

Analyse:

1. Darstellung: 0,1530 gaben: 0,1099 AgBr.
   0,1983 » 0,1002 H_2O und 0,4091 CO_2.
2. Darstellung: 0,1760 » 0,1261 AgBr.
   0,2086 » 0,1142 H_2O und 0,4275 CO_2.

Gefunden:		Ber. f. Aethoxybromstyrol = $C_{10}H_{11}OBr$:
1. Dstllg.	2. Dstllg.	
C = 56,28 p. c.	55,89 p. c.	52,86 p. c.
H = 5,61 »	6,08 »	4,85 »
Br = 30,56 »	30,49 »	35,24 »

Die gefundenen Zahlen stimmten nicht auf ein zu vermuthendes Ortho-Aethoxybromstyrol. Offenbar war dasselbe durch etwas verunreinigt. Ich vereinigte die Oele von beiden Darstellungen und destillirte einen Theil. Dabei ging die Hauptmenge bei 250—260° unter starker Zersetzung als trübes, grünes Oel über. Ich machte darum den Versuch durch Fractionirung im Vacuum eine Reinigung zu bewirken. Es gelang dies in vorzüglicher Weise.

Beim Fractioniren nach der von Anschütz angegebenen Methode destillirte bei 15 mm Quecksilberdruck bis 143° ungefähr ein Viertel des Oeles über. Der Rest destillirte glatt und ohne alle Zersetzung von 143—147°. Letzterer Theil wurde nochmals fractionirt und der von 144—147° siedende zur Analyse verwandt. Dieser Theil betrug ungefähr zwei Drittel des Oeles. Die Brombestimmung führte ich durch Glühen der gewogenen Substanz mit Kalk aus. Das Bromsilber wurde im Croode'schen Tiegel abfiltrirt und gewogen.

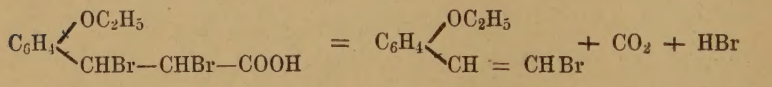
Analyse:

0,2938 gaben: 0,2423 Ag Br.
0,3208 » 0,1451 H_2O und 0,6283 CO_2.

Gefunden:	Ber. f. Ortho-Aethoxybromstyrol = $C_{10}H_{11}OBr$:
C = 53,41 p. c.	52,86 p. c.
H = 5,02 »	4,84 »
Br = 35,10 »	35,24 »

Das Ortho-Aethoxybromstyrol destillirt als fast farbloses, aromatisch riechendes Oel, das sich aber bald gelb färbt. Spec. Gewicht bei 17° = 1.360. Bei —12° bleibt es noch flüssig. Es ist in Wasser unlöslich, mischbar mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff.

Die Bildung von Ortho-Aethoxybromstyrol aus dem Dibromid der Aethylcumarinsäure beim Kochen mit Wasser kann man durch die folgende Gleichung ausdrücken.



Diese Reaktion ist ganz gleich der Bildung von α-Bromstyrol[1] beim Kochen von Zimmtsäuredibromid mit Wasser. Dieserhalb kann man wohl annehmen, dass das Ortho-Aethoxybromstyrol das Brom in der α-Stellung enthält.

Ortho-Aethoxystyroltribromid.

Zur Darstellung dieses Bromadditionsproduktes mischte ich 2 g Ortho-Aethoxybromstyrol mit 20 g trockenem Schwefelkohlenstoff und liess 1,4 g Brom, ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam zutropfen. Die Entfärbung trat langsam ein. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtete ich dabei nicht. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes blieb ein öliger Rückstand, der im Eisschrank

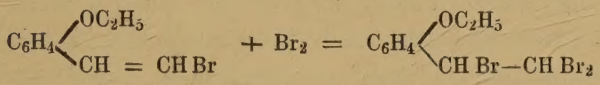
[1] Annalen 154, S. 168.

zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse farblose Prismen vom Schmelzpunkte 51° erhalten :

Analyse :

0,1805 gaben : 0,2635 AgBr = 62,12 p. c. Brom.
$C_{10}H_{11}OBr_3$ verlangt = 62,02 p. c Brom.

Die folgende Formel veranschaulicht die Bildung :



Das Ortho-Aethoxystyroltribomid ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

Den Vorlauf, welcher beim Fractioniren des unreinen Aethoxybromstyrols unter vermindertem Druck erhalten wurde, vermischte ich mit einer alkoholischen, concentrirten, ammoniakalischen Silberoxydlösung. Die gemischten Flüssigkeiten blieben zunächst vollständig klar, aber es trat eine deutliche gelbliche Färbung auf. Nach einiger Zeit schieden sich in grosser Menge asbestartige Krystalle aus, die das ganze Gefäss erfüllten, so dass die Flüssigkeit fast gestand. Nach mehrtägigem Stehen wurden sie abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Destilliren dieser Krystalle mit verdünnter Salzsäure ging mit den Wasserdämpfen ein farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist, leicht über. Dieses Oel, welches wahrscheinlich Ortho-Aethoxyphenylacetylen ist, soll später noch genauer untersucht werden.

Zersetzung des Dibromids der Aethylcumarinsäure mit alkoholischem Kali.

Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure.

Es wurden 10 g Dibromid in eine Lösung von 7 g Kalihydrat in 70 g Alkohol eingetragen. Dabei fand eine sofortige Ausscheidung von Salzen statt. Nach dreistündigem Kochen am Rückflusskühler filtrirte ich die braungefärbte Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Salzen ab. Die wässerige Lösung der letzteren entwickelte beim Ansäuern viel Kohlensäure und enthielt keinen durch Aether ausziehbaren Körper gelöst. Die ausgeschiedenen Salze bestanden demnach nur aus Bromkalium und kohlensaurem Kalium. Beim Abdestilliren des Alkohols aus der filtrirten, stark alkalischen Lösung hinterblieb ein halbflüssiger Rückstand, der sich in Wasser unter Abscheidung eines öligen Körpers löste. Beim Kochen dieser trüben Flüssigkeit destillirte mit den Wasserdämpfen ein schwach gelb gefärbtes Oel. Dieses hatte ganz die Eigenschaften des beim Zersetzen des Dibromids der Aethylcumarinsäure mit Wasser erhaltenen Oeles. Eine Brombestimmung ergab 30,1 p. c. Brom. Beim Fractioniren des getrockneten Oeles unter einem Drucke von 15 mm Quecksilber wurde eine bei 143—147° siedende Fraction neben einem Vorlaufe erhalten. Eine weitere Untersuchung unterblieb.

Beim Ansäuern der vom Oel befreiten alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel die entstandene Säure flüssig aus. Im Eisschrank erstarrte sie nur theilweise zu einer dickbreiigen Krystallmasse, die abfiltrirt und aus viel Wasser umkrystallisirt wurde. Durch fortgesetztes Umkrystallisiren konnte kein constanter Schmelzpunkt erreicht werden. Die nähere Untersuchung zeigte, dass die Säure noch bromhaltig war. Vollständig bromfrei erhielt ich dieselbe durch nochmaliges mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali.

Bei einer Neudarstellung dieser Säure kochte ich 10 g Dibromid mit einer Lösung von 15 g Kalihydrat in 100 g Alkohol drei Stunden am Rückflusskühler. Diese Menge Kalihydrat entspricht etwas mehr als der doppelten theoretischen Menge. Hier änderte ich den Versuch, indem ich den Alkohol direkt im Wasserbade abdestillirte ohne erst die ausgeschiedenen Salze abzufiltriren. Den halbflüssigen Rückstand löste ich in wenig Wasser und schüttelte das entstandene Oel nebst etwas Harz mit Aether aus. Aus der braungefärbten alkalischen Flüssigkeit vertrieb ich zunächst den gelösten Aether durch Erwärmen, kühlte dann wieder ab und säuerte hierauf mit verdünnter Salzsäure an. Der grösste Theil der gebildeten Säure fiel zunächst flüssig aus, erstarrte aber sehr bald zu krystallinischen Körnern. Ein kleiner noch in Lösung befindlicher Theil krystallisirte beim Stehen aus der sauren Mutterlauge aus. Nach dem Abfiltriren krystallisirte ich die Säure fünf Mal aus Wasser um und erhielt sie so bromfrei und rein. Eine ziemlich beträchtliche Menge bleibt in den Mutterlaugen gelöst. Dieselben wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingedampft und wieder angesäuert. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der ausgefällten Säure aus Wasser gewann ich nochmals eine ziemliche Menge derselben vollständig rein. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 30 p. c. der theoretischen.

Analyse:

0,2264 gaben 0,1159 H_2O und 0,5764 CO_2
0,2840 » 0,1380 » » 0,7208 »
0,2309 » 0,1105 » » 0,5860 »

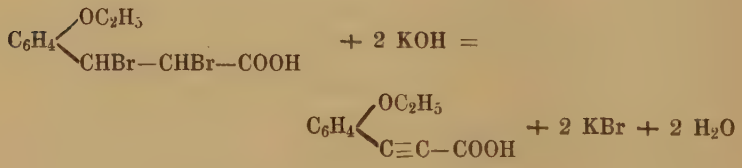
Gefunden:			Ber. f. $C_{11}H_{10}O_3$ = Aethoxyphenylpropiolsäure:
C = 69,41 p. c.	69,22 p. c.	69,22 p. c.	C = 69,47 p. c.
H = 5,68 »	5,40 »	5,32 »	H = 5,26 »

Die Substanz der zweiten und dritten Analyse stammte

von einer anderen Darstellung her als die der ersten. Das Material zur dritten Analyse war durch nochmaliges Umkrystallisiren der Säure, wovon die zweite Analyse ausgeführt wurde, gewonnen worden.

Die Aethoxyphenylpropiolsäure schmiltzt bei 112—112,5° unter Braunfärbung und geringer Gasentwicklung. Sie erstarrt wieder bei circa 95°, wobei abermals kleine Gasbläschen auftreten. Unter heissem Wasser schmilzt sie zu einem schwach gelb gefärbten Oele, welches sich beim Kochen ziemlich leicht löst. Beim Sieden der wässerigen Lösung tritt immer ein intensiver, stechender Geruch auf. In kaltem Wasser ist die Aethoxyphenylpropiolsäure schwerer löslich. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie in farblosen, feinen, zu voluminösen Flocken vereinigten Nädelchen erhalten, die an der Luft getrocknet wurden. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich.

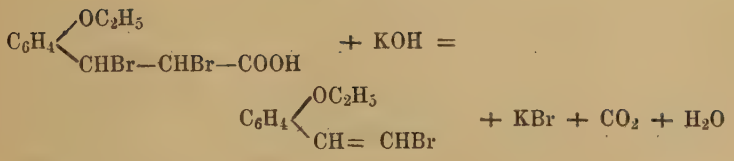
Die Bildung der Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure durch Behandeln des Dibromids der Aethylcumarinsäure mit alkoholischem Kali kann man durch die folgende Gleichung veranschaulichen.



Die Reaktion ist analog der Darstellung von Phenylpropiolsäure[1] aus dem Dibromid der Zimmtsäure und alkoholischem Kali. Gleichzeitig verläuft aber nebenher die Reaktion, wie sie beim Neutralisiren von β-halogensubstituirten Säuren stattfindet, indem sich Ortho-Aethoxy-α-bromstyrol bildet.

---

[1] Annalen 154, S. 145.



Die entsprechende Ortho - Methoxyphenylpropiolsäure[1] wurde von Perkin aus dem Dibromid der Methylcumarsäure mit alkoholischem Kali dargestellt. Dieselbe schmilzt bei 124—126° ebenfalls unter Zersetzung. In derselben Abhandlung erwähnt Perkin einen Versuch,[2] bei dem er die Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure erhalten zu haben glaubte. Die vorliegende Arbeit bestätigt diese Vermuthung.

Kalksalz der Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure.

Dasselbe wurde durch kurzes Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit feingeriebenem kohlensaurem Kalk dargestellt. Nach dem Abfiltriren der heissen Lösung vom überschüssigen Calciumcarbonat und mässigem Eindampfen krystallisirte das Salz beim Erkalten in farblosen harten Prismen aus, die sich in siedendem Wasser nur langsam wieder lösen, in kaltem schwer löslich sind. Ich krystallisirte dieselben noch einmal aus Wasser um und trocknete sie an der Luft.

Zur Analyse stellte ich eine gewogene Menge des feingeriebenen Kalksalzes im Platintiegel über Schwefelsäure in den Exsiccator. Nach eintägigem Stehen war das Gewicht noch dasselbe. Hierauf erhitzte ich das Salz, die Temperatur immer um 10° steigernd, von 100—150°, wobei ebenfalls keine Gewichtsabnahme stattfand. Bei einstündigem Erhitzen auf 155° nahm das Gewicht des Salzes nur ganz minimal ab. Dagegen

[1] J. of Ch. soc. 39, S. 423.
[2] J. of Ch. soc. 39, S. 429.

begann bei 160—165° die Zersetzung desselben unter Bräunung und Entwicklung eines stechenden Geruches. Der Gewichtsverlust betrug nach zweistündigem Erhitzen bereits mehr, als eine vorausgegangene Calciumbestimmung (Analyse 1) an Wassergehalt berechnen liess. Bei Analyse 1 war das Salz bloss bis auf 145° erhitzt worden. Da bis dahin das Gewicht constant blieb, wurde unter der Annahme, dass das Kalksalz wasserfrei krystallisire, direct die Calciumbestimmung ausgeführt.

Analyse:

1. 0,2635 gaben 0,0776 $CaSO_4$ = 8,67 p. c. Ca.
2. 0,3419 gaben 0,1016 $CaSO_4$ = 8,74 p. c. Ca.
3. 0,3566 gaben 0,1053 $CaSO_4$ = 8,69 p. c. Ca.

Die Formel $(C_{11}H_9O_3)_2$ Ca verlangt = 9,57 p. c. Ca.
Die Formel $(C_{10}H_9O_3)_2$ Ca + 2 H_2O verlangt = 8,81 p. c. Ca.

Die Analysen entsprechen einem Salze mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Da das Verhalten des vorliegenden Kalksalzes beim Erhitzen sehr merkwürdig ist, stellte ich dasselbe nochmals in gleicher Weise aus Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure von einer neuen Darstellung her. Dieses Salz, welches in seinen Eigenschaften mit dem zuerst analysirten vollständig übereinstimmte, verhielt sich auch beim Erhitzen demselben ganz gleich.

Die Analyse ergab ein gleiches Resultat:

0,2577 gaben 0,0767 $CaSo_4$ = 8,76 p. c. Ca.

Bei der Untersuchung erwies sich das Kalksalz frei von beigemengter Säure, was durch Extrahiren des feingeriebenen Salzes mit warmem Schwefelkohlenstoff und warmem Aether constatirt wurde. Die aus einer Lösung desselben durch Salzsäure abgeschiedene Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure zeigte direct ohne Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt.

Baryumsalz der Ortho-Aethoxyphenylpropiolsäure.

Dieses Salz, in gleicher Weise wie das Calciumsalz dargestellt, kann nicht direct in Krystallen erhalten werden, da es in Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade bleibt es als eine hygroskopische, gummiartige Masse zurück, die sich leicht in wenig heissem Alkohol auflöst. Aus der heissfiltrirten alkoholischen Lösung krystallisirt das Baryumsalz beim Erkalten in farblosen, grossen, spiessigen Prismen. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Fliesspapier abgetrocknet und, da sie in feuchter Luft etwas hygroskopisch erschienen, in den Exsiccator gestellt. Nach zwei Tagen waren die Krystalle verwittert und dadurch undurchsichtig geworden. Zur Analyse zerrieb ich dieselben zu Pulver und stellte eine abgewogene Menge im Platintiegel über Schwefelsäure. Das Gewicht war nach zwei Tagen constant. Beim Erhitzen im Trockenkasten auf 100° schmolz sofort das Baryumsalz und zersetzte sich nach mehrstündigem Trocknen in eine blasige, bräunlich gefärbte Masse, wobei, wie beim Calciumsalz, ein brenzlicher Geruch auftrat.

Analyse:

0,3744 exsiccatortr. Salz gaben 0,1486 $BaSO_4$ = 23,34 p. c. Ba.
Das Salz $(C_{11}H_9O_3)_2$ Ba + 4 H_2O verlangt = 23,34 p. c. Ba.

Eine zweite Analyse führte ich in der Weise aus, dass ich das exsiccatortrockne Salz bei 60—70° trocknete, wodurch das Zusammenschmelzen desselben vermieden wurde. Das Gewicht des Salzes nahm dabei langsam ab, und es trat ebenfalls eine, wenn auch viel geringere Zersetzung bei dem anhaltenden Erhitzen ein Bei der Analyse gaben:

0,4049 = 0,1644 $BaSO_4$ = 23,88 p. c. Ba.

Aus der gefundenen Zahl lässt sich kein einfaches Verhältniss zwischen wasserfreiem Salze und Krystallwasser berechnen. Beide Analysen wurden vom gleichen Salze ausgeführt. Die Substanz für die zweite Analyse hatte eine Woche länger, feingerieben auf einem Uhrglase ausgebreitet, im Exsiccator gestanden. Man muss annehmen, dass bei der ersten Analyse das Baryumsalz mit vier Molekülen Krystallwasser vorlag, und dass dieses Salz an trockener Luft sehr langsam verwittert.

Da sich dieser Prozess sehr langsam vollzieht, so erschien das Gewicht des Salzes bei der Ausführung der ersten Analyse nach zwei Tagen constant.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Aethoxyphenylpropiolsäure besass ohne Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt.

Die ausserordentlich leichte Zersetzlichkeit der Salze der Aethoxyphenylpropiolsäure ist überraschend. Glaser[1] fand Aehnliches bei dem Baryum- und dem Kupfersalze der Phenylpropiolsäure. Das letztere giebt beim Erwärmen schon unter 100° Kohlensäure ab.

Reaktionen der Aethoxyphenylpropiolsäure.

Wie in der Einleitung angedeutet ist, war der Hauptzweck dieser Arbeit die Darstellung der Oxyphenylpropiolsäure. Dieses sollte durch Abspaltung der Aethylgruppe aus der oben beschriebenen Aethoxyphenylpropiolsäure mittelst Salzsäure versucht werden.

Zur Ausführung des Versuches erhitzte ich Aethoxyphenylpropiolsäure mit der hundertfachen Menge mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Vol. conc. Salzsäure und Wasser) fünf Stunden lang auf 140—150° im zugeschmolzenen Rohre.

---

[1] Annalen 154, S. 152, 147.

Beim Oeffnen des Rohres entwich unter mässigem Drucke ein mit grüner Flamme verbrennendes Gas. Die angewandte Säure hatte sich in ein schwarzes Oel verwandelt, das in der gelb gefärbten Salzsäure suspendirt war. Durch Ausschütteln der Salzsäure mit Aether isolirte sich das Oel. Es besass einen ausgesprochenen phenolartigen Charakter, indem es sich nicht in kohlensaurem Natrium, wohl aber, wenn auch nicht ganz klar, in Natronlauge löste. Eine weitere Untersuchung unterblieb.

Ortho-Aethoxyacetophenon.

Da bei dem ersten Versuche die angewendete Temperatur offenbar eine zu hohe war, versuchte ich die Aethylgruppe der Aethoxyphenylpropiolsäure durch Kochen derselben mit der 20—30fachen Menge einer verdünnten Salzsäure (gleiche Vol. conc. Salzsäure und Wasser) am Rückflusskühler zu eliminiren, wobei eine höhere Temperatur als 110° ausgeschlossen war. Es trat dabei eine merkwürdige Erscheinung ein. Sobald die Salzsäure zum Sieden kam, destillirte mit ihr ein farbloses Oel in den Kühler. Das Sieden wurde noch eine Viertelstunde fortgesetzt, der Kühler dann abwärts gerichtet und der Kolbeninhalt nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt. Das entstandene Oel ging mit den Wasserdämpfen sehr leicht über und erstarrte schon im Kühlrohre zu farblosen Krystallen. Aus der im Kolben verbleibenden sauren Flüssigkeit krystallisirte, nachdem von dem flüchtigen Körper nichts mehr mit Wasserdämpfen überdestillirte, beim Erkalten eine kleine Menge einer Säure in Nadeln aus.

Diesen Versuch wiederholte ich mit einer grösseren Menge Aethoxyphenylpropiolsäure. Ich kochte dieselbe diesmal eine Stunde lang mit der Salzsäure und verfuhr dann wie angegeben.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper ist neutral und chlorfrei. Da er noch nicht ganz rein erschien, krystallisirte

ich ihn um, indem ich ihn durch Kochen mit viel Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler in Lösung brachte. Die filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten zuerst milchig, und nach einigen Tagen setzten sich am Boden des Gefässes farblose, breite, aber sehr dünne Prismen ab, die abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet wurden. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Analyse:

0,2567 gaben 0,1734 H_2O und 0,6847 CO_2.
0,2429 gaben 0,1627 H_2O und 0,6508 CO_2.

	Gefunden		Berechnet für Ortho-Aethoxyacetophenon = $C_{10}H_{12}O_2$:
C =	72,75 p. c.	73,07 p. c.	73,17 p. c.
H =	7,50 p. c.	7,44 p. c.	7,32 p. c.

Das Material zur zweiten Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dadurch leichter rein und in besseren Krystallen erhalten. Ortho-Aethoxyacetophenon schmilzt bei 38,5—39,5°, es bleibt oftmals lange überschmolzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser. In wässeriger Lösung wie im feuchten Zustande riecht es nach Jasmin.

Die folgende Formel veranschaulicht seine Bildung aus Aethoxyphenylpropiolsäure

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\C\equiv C-COOH\end{cases} + H_2O = CO_2 + C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\CO-CH_3\end{cases}$$

Sie ist analog der Darstellung von Benzoylessigsäure [1] aus Phenylpropiolsäureäther uud Schwefelsäure. Es ist möglich, dass sich zuerst eine Aethoxybenzoylessigsäure bildet, die dann, wie die Benzoylessigsäure, beim Kochen unter den Versuchsbedingungen in Kohlensäure und Aethoxyacetophenon zerfällt.

[1] Berichte 15, S. 2705.

Ortho-Aethoxyphenylchloracrylsäure.

Um grössere Mengen von der bei der Darstellung des Aethoxyacetophenons entstehenden, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure zu gewinnen, wiederholte ich den Versuch. Nach einstündigem Kochen der Aethoxyphenylpropiolsäure mit Salzsäure neutralisirte ich den ganzen Kolbeninhalt mit kohlensaurem Kali in der Kälte. Durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether, Verdunsten des Auszuges und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf wurde das Aethoxyacetophenon gleich rein erhalten. Die alkalische Lösung säuerte ich mit Salzsäure an. Die neue Säure schied sich dabei fest und in reinerer Form ab, als wie sie bei früheren Versuchen erhalten wurde. Den in Lösung bleibenden Theil schüttelte ich mit Aether aus. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser, in dem die Säure ziemlich löslich ist, wurde sie rein in Form kleiner, farbloser Nädelchen vom Schmelzpunkte 108—109° erhalten. Die Ausbeute ist gering.

Diese Säure ist nicht die gewünschte Oxyphenylpropiolsäure, da sie sich bei der Untersuchung als chlorhaltig erwies.

Bei der Bestimmung des Chlors mittelst Natriumamalgam schied sich nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure Aethylmelilotsäure als Reduktionsprodukt ab. Durch Umkrystallisiren wurde dieselbe in den für sie charakteristischen langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 80—81° erhalten.

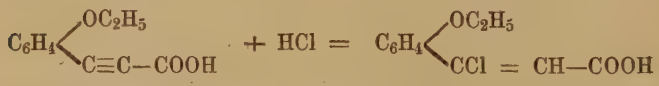
Analyse:

0,2475 gaben: 0,1566 AgCl.
0,2684 gaben: 0,1202 H_2O und 0,5734 CO_2.
0,2369 gabsn: 0,1055 H_2O und 0,5058 CO_2.

Für Aethoxyphenylchloracrylsäure mit der Formel $C_{11}H_{11}O_3Cl$ berechnet sich:

		Gefunden:	
C =	58,28 p. c.	58,26 p. c.	58,23 p. c.
H =	4,86 »	4,97 »	4,96 »
Cl =	15,67 »	15,65 »	

Die Bildung der Ortho-Aethoxyphenylchloracrylsäure erfolgt nach der Gleichung:



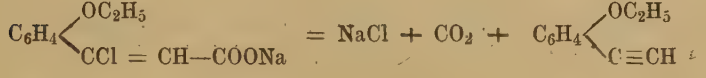
Der folgende Versuch beweist, dass sich das Chloratom in der β-Stellung befindet.

Beim zweistündigen Kochen der Säure mit verdünnter Salzsäure (gleiche Vol. conc. Salzsäure und Wasser) in einem Kölbchen am Rückflusskühler und Destillation des Kolbeninhaltes nach dem Verdünnen mit Wasser wurde Aethoxyacetophenon vom Schmelzpunkte 38,0—38,5° erhalten. Man kann deshalb auch die Bildung des letzteren beim Kochen der Aethoxyphenylpropiolsäure mit verdünnter Salzsäure so erklären, dass sich zuerst die chlorhaltige Säure bildet und diese dann unter Wasseraufnahme in Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Aethoxyacetophenon zerfällt.

Es ist überraschend, dass die Aethoxyphenylpropiolsäure beim Kochen mit einer doch ziemlich verdünnten Salzsäure Chlorwasserstoff addirt, da für gewöhnlich die Addition von Chlorwasserstoff nur mittelst ganz concentrirter Salzsäure bewirkt werden kann.

Aethoxyphenylchloracrylsäure wurde mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung neutralisirt und diese Lösung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es erfolgte keine durch den Geruch oder durch eine Ausscheidung wahrnehmbare Reaktion. Dagegen destillirten beim Kochen dieser alkalischen Lösung mit den Wasserdämpfen farblose Oeltröpfchen über, welche beim Abkühlen nicht erstarrten. Durch

Schütteln der in Wasser suspendirten Oeltröpfchen mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung wurde ein weisser, flockiger Niederschlag, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ein rein gelber erhalten. Man kann aus diesen Thatsachen vermuthen, dass dieses Oel Aethoxyphenylacetylen war, und dass die Reaktion sich nach der folgenden Gleichung vollzog:



Ein weiterer Versuch war der folgende: Aethoxyphenylpropiolsäure wurde mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150° erhitzt. Nach dreistündigem Erhitzen zeigte sich beim Oeffnen des Rohres nur geringer Druck in demselben. Den Inhalt des Rohres schüttelte ich nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium mit Aether aus. Der Aetherrückstand ergab beim Destilliren mit Wasserdampf ein farbloses Oel, das aber bald zu Krystallen erstarrte. Dieselben hatten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 38—39° und waren nichts weiter als Aethoxyacetophenon. Die alkalische Lösung enthielt eine Säure, die nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte dieselbe den Schmelzpunkt 123—129°. Da die Menge zu gering war, unterblieb eine weitere Untersuchung.

Aethoxyphenylpropiolsäure auf gleiche Weise wie im vorhergehenden Versuche mit reinem Wasser erhitzt gab, bei gleicher Behandlung des Reaktionsproduktes, neben einer sehr kleinen Menge einer bei 127—131° schmelzenden Säure ein neutrales Oel. Bei der Destillation dieses Oeles mit Wasserdämpfen blieben die zuerst destillirenden Partien flüssig, während die späteren zu Krystallen vom Schmelzpunkte 37—38° erstarrten. Die Krystalle waren demnach Aethoxyacetophenon. Die abgetrenn

ten flüssig gebliebenen Partien wurden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen, ammoniakalischen Silberoxydlösung versetzt. Dabei färbte sich die vollständig klare Flüssigkeit schwach gelb. Nach kurzer Zeit erfüllte sich das ganze Gefäss mit asbestähnlichen Krystallen, die nach eintägigem Stehen abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Im Exsiccator getrocknet stellten sie eine weisse, verfilzte Masse dar, die sich am Lichte nicht färbte. Beim Erhitzen schmilzt diese Masse zu einer schwarzen Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen plötzlich unter Entwicklung eines gelben Dampfes zersetzt. Die Silberbestimmung führte ich durch sehr vorsichtiges Erhitzen in einem bedeckten Porzellantiegel aus.

0,1570 gaben 0,0665 Ag = 42,36 p. c. Ag.
Aethoxyphenylacetylensilber = $C_{10}H_9OAg$ verlangt = 42,69 p. c. Silber.

Solche asbestähnliche Krystalle erhielt ich schon früher auf gleiche Weise aus dem Vorlaufe, der bei der Fraktionirung des öligen Zersetzungsproduktes des Aethylcumarinsäuredibromides durch Wasser abgetrennt wurde.

Die Bildung von Aethoxyphenylacetylen neben Aethoxyacetophenon beim Erhitzen von Aethoxyphenylpropiolsäure mit Wasser auf 140—150° ist vollständig analog der von Phenylacetylen[1] beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure mit Wasser. Wie die letztere Säure[1] spaltet auch die Aethoxyphenylpropiolsäure die Carboxylgruppe schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung ab; denn als ich eine verdünnte Lösung von reiner Säure destillirte, erhielt ich ein klares Destillat, das einen eigentümlichen Geruch besass. Dasselbe wurde nochmals für sich destillirt, wobei gleich zu Anfang mit den Wasserdämpfen farblose Oeltröpfchen übergingen. Dieses Oel

[1] Annalen 154, S. 151.

ist demnach in viel Wasser löslich. In Wasser suspendirt wie in wässriger Lösung gab das Oel mit ammoniakalischer Silberoxydlösung einen weissen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag.

Die Silber- und Kupferverbindung des Aethoxyphenylacetylens wurde früher schon mit dem Oele erhalten, welches sich beim Kochen einer alkalischen Lösung von Aethoxyphenylchloracrylsäure bildet.

Beim Sieden der wässerigen Lösungen der Aethoxyphenylpropiolsäure tritt, wie bereits bei der Beschreibung derselben erwähnt ist, ein intensiver Geruch auf. Dieses erklärt sich durch die oben beschriebene Bildung von Aethoxyphenylacetylen, das den eigenthumlichen Geruch besitzt.

Das Ortho-Aethoxyphenylacetylen und das Ortho-Oxyacetophenon sollen später dargestellt und genauer untersucht werden. Ein Vorversuch zur Darstellung des letzteren aus Aethoxyacetophenon durch Erhitzen mit Salzsäure ergab einen flüssigen Körper, dessen wässerige Lösung mit Eisenchloridlösung eine violette Färbung, mit Bromwasser einen weissen, flockigen Niederschlag gab, ähnlich wie das Phenol. Vielleicht war das beim Erhitzen von Aethoxyphenylpropiolsäure mit mässig concentrirter Salzsäure auf 140—150° erhaltene schwarze Oel das Oxyacetophenon in unreiner Form.

Schlusswort.

Das Dibromid der Aethylcumarinsäure zersetzt sich bei der Behandlung mit Wasser oder alkoholischem Kali hauptsächlich unter Bildung von Aethoxybromstyrol. Bei der letzteren Reaktion wird als weiteres Produkt die Aethoxyphenylpropiolsäure erhalten. In beiden Fällen war neben dem Aethoxybromstyrol eine kleine Menge Aethoxyphenylacetylen entstanden, welches das erstere verunreinigte. Bis jetzt kennt man kein analoges Beispiel für die Bildung des Aethoxyphenylacetylens beim Erwärmen des Aethylcumarinsäuredibromides mit Wasser.

Die Darstellung einer Oxyphenylpropiolsäure aus Aethoxyphenylpropiolsäure durch Erhitzen mit Salzsäure schlug fehl in allen Fällen. Unter den Versuchsbedingungen, welche eine Abspaltung der Aethylgruppe bewirkten, spaltete sich gleichzeitig die Carboxylgruppe ab. Bei der Anwendung von mässig concentrirter Salzsäure und niedrigerer Temperatur oder von sehr verdünnter Salzsäure geschah nur das letztere, und es entstand immer das Aethoxyacetophenon. Das letztere entsteht sogar beim Erhitzen der Aethoxyphenylpropiolsäure mit reinem Wasser neben dem Aethoxyphenylacetylen.

Als Zwischenprodukt der Aethoxyphenylpropiolsäure und des Aethoxyacetophenons wurde die Aethoxyphenylchloracrylsäure erhalten, die unter den Versuchsbedingungen, unter welchen sie entsteht, sich auch wieder zersetzt in das Aethoxyacetophenon.

Die ausserordentlich leichte Zersetzlichkeit der Aethoxyphenylpropiolsäure, eher die Carboxyl- als die Aethylgruppe abzuspalten, wird durch die in der Seitenkette vorhandene dreifache Bindung bedingt.

Lebenslauf.

Am 7. December 1861 wurde ich zu Thalheim im Erzgebirge geboren. Meine seligen Eltern waren der Erbgerichtsbesitzer Oswald Claus und dessen Frau Wilhelmine Claus, geb. Walter. Bis zum zehnten Lebensjahre besuchte ich die Volksschule, später die Realschule zu Glauchau und ging Ostern 1877 mit dem Zeugniss für den einjährig-freiwilligen Militärdienst nach Chemnitz, um die königliche höhere Gewerbschule zu absolviren. Zu Michaelis 1880 verliess ich dieselbe mit dem Abgangszeugniss und folgte ein Vierteljahr später einem Engagement als Chemiker in die Tinten- und Aquarellfarben-Fabrik von Günther Wagner in Hannover. Ostern 1882 vertauschte ich diese Stellung mit einer in den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Hier verblieb ich $3^1/_2$ Jahre, um dann im Herbste 1885 die Universität Strassburg zu besuchen, welche ich bis jetzt nicht verlassen habe. Meine Lehrer während der sieben Semester waren die Herren Professoren Dr. Fittig, Dr. Kundt, Dr. Bücking, Dr. Kohlrausch, sowie die Herren Privatdocenten Dr. Wolff, Dr. Ziegler, Dr. Stenger und Dr. Wortmann. Ich spreche denselben hierdurch meinen aufrichtigen Dank aus.